

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-146269

(43)Date of publication of application : 06.06.1997

(51)Int.Cl.

G03F 7/023

G03F 7/022

H01L 21/027

(21)Application number : 08-233171

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 03.09.1996

(72)Inventor : UNO SEIJI
TAN SHIRO
SAKAGUCHI SHINJI
KAWABE YASUMASA
NISHIYAMA FUMIYUKI

(30)Priority

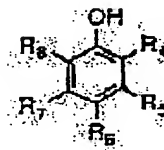
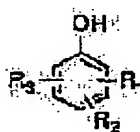
Priority number : 07241895 Priority date : 20.09.1995 Priority country : JP

(54) POSITIVE TYPE PHOTORESIST COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form a resist image excellent especially in heat resistance and having a wide defocus latitude, high sensitivity and high resolving power by incorporating specified alkali-soluble novolak resin and a quinonediazido compd.

SOLUTION: This compsn. contains an alkali-soluble resin obtd. by condensing a monomer contg. a phenolic compd. represented by formula I and a phenolic compd. represented by formula II with formaldehyde and a 1,2-quinonediazido compd. In the formula I, each of R1-R3 is H, hydroxyl, halogen, alkyl, cycloalkyl, etc. In the formula II, each of R1-R8 is H, hydroxyl, halogen, alkyl, -A-NHCO-R9, -A-NHCOO-R9, etc., A is a single bond or alkylene, R9 is H, alkyl, aryl, etc., and at least one of R4-R8 is a substituent such as -A-NHCO-R9 or -A-NHCOO-R9.



II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-146269

(43) 公開日 平成9年(1997)6月6日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/023	5 1 1		G 0 3 F 7/023	5 1 1
			7/022	
H 0 1 L 21/027			H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願平8-233171	(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22) 出願日	平成8年(1996)9月3日	(72) 発明者	宇野 誠次 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平7-241895	(72) 発明者	丹 史郎 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
(32) 優先日	平7(1995)9月20日	(72) 発明者	坂口 新治 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 萩野 平 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型フォトレジスト組成物

(57) 【要約】

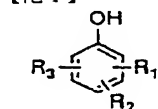
【課題】 得られるレジスト像が耐熱性に特に優れ、広いデフォーカスラチチュード、高感度及び高い解像力を有するポジ型フォトレジスト組成物を提供する事にある。

【解決手段】 特定のフェノール化合物からなるモノマーとホルムアルデヒドとを縮合させて得られるアルカリ可溶性樹脂と、1, 2-キノンジアジド化合物とを含むことを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

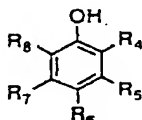
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で示されるフェノール化合物及び下記一般式(2)で示されるフェノール化合物を含むモノマーとホルムアルデヒドとを縮合させて得られるアルカリ可溶性樹脂と、1,2-キノンジアジド化合物とを含むことを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

【化1】



一般式(1)



一般式(2)

ここで、

R₁ ~ R₃ : 同一でも異なってもよく、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシカルボニル基もしくはアリールカルボニル基、

R₄ ~ R₈ : 同一でも異なってもよく、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシカルボニル基、アリールカルボニル基、-A-NHCO-R₉、-A-NHCOO-R₉、-A-NHCONH-R₉、-A-CONH-R₉、-A-OCNH-R₉、

A : 単結合もしくはアルキレン基、

R₉ : 水素原子、アルキル基、アリール基もしくはアラルキル基、

である。ただし、R₄ ~ R₈ のうち少なくとも1つは、-A-NHCO-R₉、-A-NHCOO-R₉、-A-NHCONH-R₉、-A-CONH-R₉、-A-OCNH-R₉ から選ばれる置換基のいずれかである。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は輻射線に感応するポジ型フォトレジスト組成物に関するものであり、特に高耐熱性、高い解像力、広いデフォーカスラチチュードを備えた微細加工用ポジ型フォトレジスト組成物に関するものである。

【0002】本発明に係るポジ型フォトレジストは、半導体ウエハー、ガラス、セラミックスもしくは金属等の基板上にスピン塗布法もしくはローラー塗布法で0.5~3μmの厚みに塗布される。その後、加熱、乾燥し、露光マスクを介して回路パターン等を紫外線照射等により焼き付け、現像してポジ画像が形成される。更にこのポジ画像をマスクとしてエッチングすることにより、基板上にパターンの加工を施すことができる。代表

的な応用分野にはIC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、その他のフォトファブリケーション工程等がある。

【0003】

【従来の技術】ポジ型フォトレジスト組成物としては、一般にアルカリ可溶性樹脂(例えばノボラック樹脂)と感光物としてのナフトキノンジアジド化合物とを含む組成物が用いられている。感光物に用いるナフトキノンジアジド化合物は、それ自身ノボラック樹脂のアルカリ溶解性を低下せしめる溶解阻止剤として作用するが、光照射を受けて分解するとアルカリ可溶性物質を生じてむしろノボラック樹脂のアルカリ溶解度を高める働きをする点で特異であり、この光に対する大きな性質変化の故にポジ型フォトレジストの感光物として特に有用である。

【0004】また、結合剤としてのノボラック樹脂は、膨潤することなくアルカリ水溶液に溶解可能であり、また生成した画像をエッチングのマスクとして使用する際に特にプラズマエッチングに対して高い耐性を与えるが故に本用途に特に有用である。例えば、「ノボラック型フェノール樹脂/ナフトキノンジアジド置換化合物」としてUSP-3,666,473号、USP-4,115,128号及びUSP-4,173,470号等に、また最も典型的な組成物として「クレゾール-ホルムアルデヒドより成るノボラック樹脂/トリヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル」の例がトンプソン「イントロダクション・トゥー・マイクロリソグラフィ」(L. F. Thompson「Introduction to Microlithography」)(ACS出版、No. 219号、P112~121)に記載されている。

【0005】特公平3-36420号には、アルカリ可溶性ノボラック樹脂と1,2-キノンジアジド化合物とからなるポジ型感光性樹脂組成物において、m-クレゾールとキシレノールとを含有する縮合モノマーとアルデヒド類を用いて縮合したノボラック樹脂が記載されている。この技術では、高感度、高残膜率、高耐ドライエッチング性、耐熱性、現像性に優れる事が記載されている。

【0006】特公平2-51499号には、アルカリ可溶性ノボラック樹脂と1,2-キノンジアジド化合物とからなるポジ型感光性樹脂組成物において、m-クレゾール30~90とp-クレゾール5~40とキシレノール5~70とをアルデヒド類を用いて縮合したノボラック樹脂が記載されている。この技術では、高感度、高残膜率、高耐ドライエッチング性、耐熱性、現像性に優れる事が記載されている。

【0007】しかしながら、超LSI等の半導体基板の製造においては、1μm以下の線幅からなる超微細パターンの加工が必要とされる。かかる用途においては、特に高い解像力、デフォーカスラチチュードが広く、高耐

露光マスクの形状を正確に写し取る高いパターン再現精度及び高生産性の観点から高感度を有するレジストが要求され、上記のような従来のポジ型レジストでは対応できないのが実状であった。

008]

明が解決しようとする課題】従って本発明の目的時に半導体デバイスの製造において、得られるレジスタが耐熱性に特に優れ、広いデフォーカスラチチュード、高感度及び高い解像力を有するポジ型フォトリソ組成物を提供する事にある。

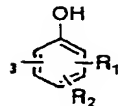
009]

題を解決するための手段】本発明者等は、上記諸特留意し鋭意検討した結果、特定のアルカリ可溶性ノック樹脂とキノンジアジド化合物を用いることによ上記目的を達成できることを見だし、この知見に於て本発明を完成させるに至った。即ち、本発明のは、下記構成により達成することができる。

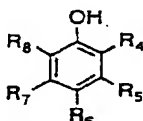
010] 下記一般式(1)で示されるフェノール化合物及び下記一般式(2)で示されるフェノール化合物をモノマーとホルムアルデヒドとを縮合させて得るアルカリ可溶性樹脂と、1, 2-キノンジアジド化合物を含むことを特徴とするポジ型フォトリソ組成物、

011]

2]



式(1)



一般式(2)

012] ここで、

~R₃ : 同一でも異なってもよく、水素原子、水酸ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アキシ基、アルケニル基、アリール基、アラルキルアルコキシカルボニル基もしくはアリールカルボニル基、

~R₈ : 同一でも異なってもよく、水素原子、水酸ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アキシ基、アルケニル基、アリール基、アラルキルアルコキシカルボニル基、アリールカルボニル基、-NHCO-R₉、-A-NHCOO-R₉、-AHCONH-R₉、-A-CONH-R₉、-A-ONH-R₉、

単結合もしくはアルキレン基、

: 水素原子、アルキル基、アリール基もしくはアラル基

る。ただし、R₄ ~ R₈ のうち少なくとも1つは、-NHCO-R₉、-A-NHCOO-R₉、-AHCONH-R₉、-A-CONH-R₉、-A-

OC(=O)NH-R₉ から選ばれる置換基のいずれかである。

【0013】即ち、本発明は、アルカリ可溶性樹脂として、一般式(1)で示されるフェノール化合物と一般式(2)で示されるフェノール化合物を含むモノマーと、ホルムアルデヒドとを縮合して得られるアルカリ可溶性樹脂を用いることにより、高い解像力及び広いデフォーカスラチチュードを有するとともに、特に高い耐熱性も有するポジ型フォトリソレジストを提供することができる。

10 本発明に係るポジ型フォトリソレジストは、特に耐熱性が要求されるドライエッチング処理に好適に使用可能である。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0015】上記一般式(1)のR₁ ~ R₃ において、ハロゲン原子としては塩素原子、臭素原子もしくはフッ素原子が好ましく、塩素原子がより好ましい。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基もしくはt-ブチル基の様な炭素数1~4のアルキル基が好ましく、メチル基が感度の点でより好ましい。シクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基が好ましく、シクロヘキシル基がより好ましい。アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基もしくはt-ブトキシ基の様な炭素数1~4のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基及びエトキシ基がより好ましい。アルケニル基としてはビニル基、プロペニル基、アリル基もしくはブテニル基の様な炭素数2~4のアルケニル基が好ましく、ビニル基及びアリル基がより好ましい。アリール基としてはフェニル基、キシリル基、トリル基もしくはクメニル基が好ましく、フェニル基がより好ましい。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基もしくはクミル基が好ましく、ベンジル基がより好ましい。アルコキシカルボニル基としてはメトキシカルボニル基もしくはエトキシカルボニル基が好ましく、メトキシカルボニル基がより好ましい。アリールカルボニル基としてはベンゾイルオキシ基が好ましい。また、R₁ ~ R₃ は同一でもよく、異なってもよい。更に、各置換基の置換位置も特に限定されない。

【0016】上記一般式(1)で示されるフェノール類のより具体的な例としては、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール等のクレゾール類、2, 5-キシレノール、3, 5-キシレノール、3, 4-キシレノール、2, 3-キシレノール、2, 4-キシレノール、2, 6-キシレノール等のキシレノール類、o-エチルフェノール、m-エチルフェノール、

5

p-エチルフェノール、p-tert-ブチルフェノール、チモール、イソチモール等のアルキルフェノール類、o-メトキシフェノール、m-メトキシフェノール、p-メトキシフェノール、o-エトキシフェノール、m-エトキシフェノール、p-エトキシフェノール、3, 5-ジメトキシフェノール、2-メトキシ-4-メチルフェノール、o-プロポキシフェノール、m-プロポキシフェノール、p-プロポキシフェノール、o-ブトキシフェノール、m-ブトキシフェノール、p-ブトキシフェノール等のアルコキシフェノール類、2, 3, 5-トリメチルフェノール、3, 4, 5-トリメチルフェノール、2, 3, 6-トリメチルフェノール等のトリメチルフェノール類、o-ビニルフェノール、m-ビニルフェノール、p-ビニルフェノール、o-アリルフェノール、m-アリルフェノール、p-アリルフェノール等のアルケニルフェノール類、o-フェニルフェノール、m-フェニルフェノール、p-フェニルフェノール等のアリールフェノール類、o-ベンジルフェノール、m-ベンジルフェノール、p-ベンジルフェノール等のアラルキルフェノール類、o-メトキシカルボニルフェノール、m-メトキシカルボニルフェノール、p-メトキシカルボニルフェノール等のアルコキシカルボニルフェノール類、o-ベンゾイルオキシフェノール、m-ベンゾイルオキシフェノール、p-ベンゾイルオキシフェノール等のアリールカルボニルフェノール類、o-クロロフェノール、m-クロロフェノール、p-クロロフェノール等のハロゲン化フェノール類、カテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン、フロロゲルシノール、ピロガロール等のポリヒドロキシベンゼン類等を示すことができるがこれらに限定されるものではない。また、フェノール類のメチロール化物、例えばビスヒドロキシメチル-p-クレゾール等を用いることもできる。

【0017】これらの中で、フェノール、クレゾール類、キシレノール類及びトリメチルフェノール類が好ましく、m-クレゾール、p-クレゾール、o-クレゾール、2, 5-キシレノール、3, 5-キシレノール、3, 4-キシレノール、2, 3-キシレノール、2, 6-キシレノール、2, 3, 5-トリメチルフェノールがより好ましい。

【0018】また、上記の一般式(1)で示されるフェノール化合物は2種以上混合して使用することができる。

【0019】上記一般式(2)のR₄ ~ R₈において、ハロゲン原子としては塩素原子、臭素原子もしくはフッ素原子が好ましく、塩素原子がより好ましい。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル

6

基、イソブチル基、sec-ブチル基もしくはtert-ブチル基の様な炭素数1~4のアルキル基が好ましく、メチル基が感度の点でより好ましい。シクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基が好ましく、シクロヘキシル基がより好ましい。アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基もしくはtert-ブトキシ基の様な炭素数1~4のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基及びエトキシ基がより好ましい。アルケニル基としてはビニル基、プロペニル基、アリル基もしくはブテニル基の様な炭素数2~4のアルケニル基が好ましく、ビニル基及びアリル基がより好ましい。アリール基としてはフェニル基、キシリル基、トリル基もしくはクメニル基が好ましく、フェニル基がより好ましい。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基もしくはクミル基が好ましく、ベンジル基がより好ましい。アルコキシカルボニル基としてはメトキシカルボニル基もしくはエトキシカルボニル基が好ましく、メトキシカルボニル基がより好ましい。アリールカルボニル基としてはベンゾイルオキシ基が好ましい。

【0020】また、-A-NHCO-R₉、-A-NHCOO-R₉、-A-NHCONH-R₉、-A-CO-NH-R₉、-A-OCO-NH-R₉を挙げることができる。ただし、上記一般式(2)においてR₄ ~ R₈のうち少なくとも1つは、-A-NHCO-R₉、-A-NHCOO-R₉、-A-NHCONH-R₉、-A-CO-NH-R₉、-A-OCO-NH-R₉から選ばなければならない。その場合、これら置換基の置換数は限定されないが、3つ以下が好ましく、2つがより好ましく、1つであることが最も好ましい。また、その置換位置も限定されるものではなく、-OHに対してo-位、m-位、p-位の何れの位置も置換可能である。Aとしては単結合もしくは炭素数1~10のアルキレン基が好ましく、より好ましくは単結合もしくは炭素数1~6のアルキレン基であり、特に好ましくは単結合もしくは炭素数1~2のアルキレン基である。尚、R₉は水素原子、アルキル基、アリール基もしくはアラルキル基であり、各置換基の具体例は上記R₄ ~ R₈で列挙したものと同一である。

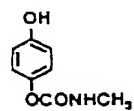
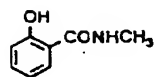
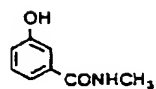
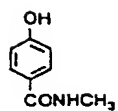
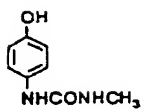
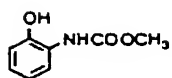
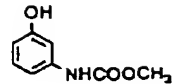
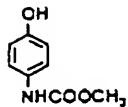
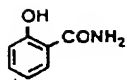
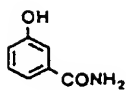
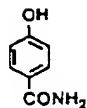
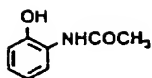
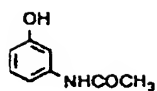
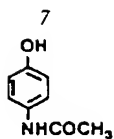
【0021】一般式(2)で示されるフェノール化合物のより具体的な例を以下に示すが、本発明において使用できる化合物はこれらに限定される訳ではない。

【0022】

【化3】

(5)

特開平9-146269



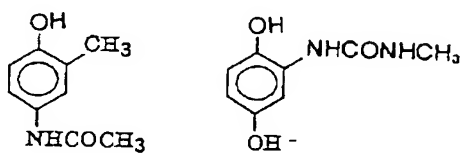
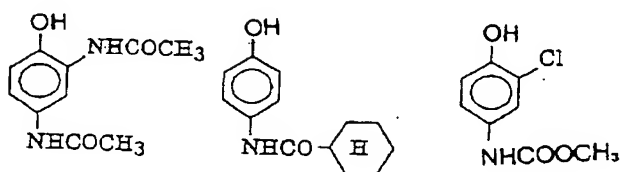
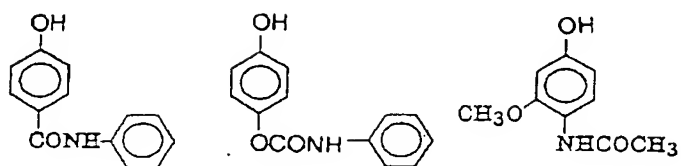
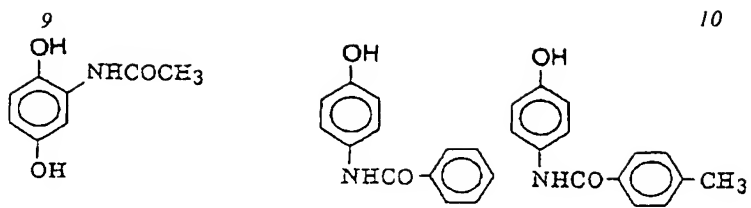
【0023】

【化4】

(6)

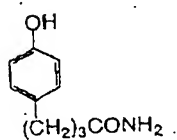
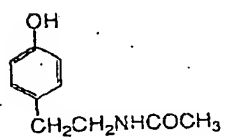
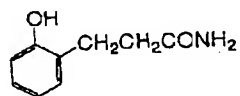
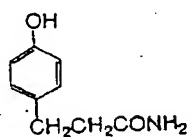
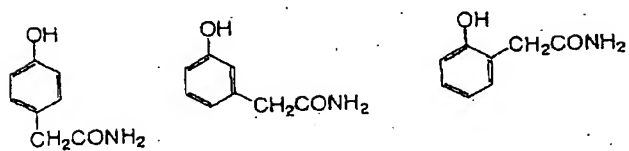
特開平 9 - 1 4 6 2 6 9

10



【0024】

【化5】



【0025】更に、一般式(1)及び(2)のフェノール化合物は、他のフェノール化合物との併用が可能である。例えば、特開平5-181270号、特開平5-323604号、特開平5-249666号、特開平5-232696号、特開昭60-164740号、特開平5-323605号、特開平4-226458号、特開平5-188590号及び特開平7-72623号等各公報に記載されている2〜5個の芳香環を有するポリフェノール類と併用することができる。これらポリフェノール類の併用比率は、一般式(1)及び(2)のフェノール化合物の総量に対して30モル%以下、好ましくは20モル%以下であることが好ましい。

【0026】一般式(1)で示されるフェノール類と一般式(2)で示されるフェノール類の混合比率は、95:5〜55:45、好ましくは95:5〜70:30である。

【0027】本発明は必須成分としてホルムアルデヒドを含むが、ホルムアルデヒドはホルムアルデヒド前駆体、即ち、パラホルムアルデヒド、トリオキサン等の形態で用いることもできる。更に第2成分として、アセトアルデヒド、フルフラール、ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド類、クロトンアルデヒド、クロロアセトアルデヒド等を使用することもできる。また、ホルムアルデヒドは、一般式(1)及び(2)で示される化合物を含むフェノール化合物100モル%に対して20〜150モル%であることが好ましく、更に50〜120モル%であることが好ましい。

【0028】縮合反応に用いる酸性触媒としては塩酸、硫酸、ギ酸、酢酸、p-トルエンスルホン酸及びシュウ酸等を使用することができ、中でもシュウ酸およびp-トルエンスルホン酸が好ましい。また、これらを併用して用いることもできる。

【0029】本発明の上記成分からなるノボラック樹脂の重量平均分子量は、3000〜20000、好ましくは4000〜18000、より好ましくは5000〜16000の範囲であることが好ましい。3000未満では未露光部の現像後の膜減りが大きく、20000を超えると現像速度が小さくなって感度が低下してしまう。本発明のノボラック樹脂は低分子量成分を除去し、除去した後の分子量が上記範囲にあるとき、最も効果を発揮する。ノボラック樹脂の低分子量成分の除去方法としては、特開昭60-45238、同60-97347、同60-140235、同60-189739、同64-14229、特開平1-276131、同2-60915、同2-275955、同2-282745、同4-101147、同4-122938等の公報に記載されている技術、例えば分別沈澱、分別溶解、カラムクロマトグラフィー等の方法により除去すると、スカム、耐熱性等の性能が向上するので更に好ましい。除去する低分子量成分の量は20重量%〜70重量%が好ましく、3

0重量%〜60重量%が更に好ましい。

【0030】ここで、重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)のポリスチレン換算値をもって定義される。また、ノボラック樹脂の分散度(重量平均分子量Mwと数平均分子量Mnの比、即ちMw/Mn)が1.5〜4.0、好ましくは1.8〜3.5、更に好ましくは2.0〜3.3である。4を越えると感度、耐熱性、プロファイル等の性能が損なわれる。他方、1.5未満ではノボラック樹脂を合成する上で高度の精製工程を要するので、実用上の現実性を欠き不適切である。併用可能なアルカリ可溶性樹脂は、ノボラック樹脂と相溶すれば特に限定されないが、ポリヒドロキシステレン、アセトン-ピロガロール樹脂、アセトン-レゾルシン樹脂等が耐熱性を劣化させないので好ましい。

【0031】本発明では、感光物として1,2-キノンジアジド化合物、好ましくは1,2-ナフトキノンジアジドスルホニルエステル類を用いるが、これらは、以下に示すポリヒドロキシ化合物と1,2-ナフトキノンジアジド-5-(及び/又は-4-)スルホニルクロリドとを、塩基性触媒の存在下で、エステル化することにより得られる。

【0032】ポリヒドロキシ化合物の例としては、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,4,4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,4,6-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4-トリヒドロキシ-2'-メチルベンゾフェノン、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,4,6,3',4'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,2',4'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,2',5'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2,4,6,3',4',5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,3',4',5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン等のポリヒドロキシベンゾフェノン類、

【0033】2,3,4-トリヒドロキシアセトフェノン、2,3,4-トリヒドロキシフェニルペンチルケトン、2,3,4-トリヒドロキシフェニルヘキシルケトン等のポリヒドロキシフェニルアルキルケトン類、

【0034】ビス(2,4-ジヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2,3,4-トリヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2,4-ジヒドロキシフェニル)プロパン-1、ビス(2,3,4-トリヒドロキシフェニル)プロパン-1、ノルジヒドログアイアレチン酸等のビス((ポリ)ヒドロキシフェニル)アルカン類、

【0035】3,4,5-トリヒドロキシ安息香酸プロピル、2,3,4-トリヒドロキシ安息香酸フェニル、3,4,5-トリヒドロキシ安息香酸フェニル等のポリヒドロキシ安息香酸エステル類、

【0036】ビス(2,3,4-トリヒドロキシベンゾ

イル)メタン、ビス(3-アセチル-4, 5, 6-トリヒドロキシフェニル)-メタン、ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾイル)ベンゼン、ビス(2, 4, 6-トリヒドロキシベンゾイル)ベンゼン等のビス(ポリヒドロキシベンゾイル)アルカン又はビス(ポリヒドロキシベンゾイル)アリール類、

【0037】エチレングリコール-ジ(3, 5-ジヒドロキシベンゾエート)、エチレングリコール-ジ(3, 4, 5-トリヒドロキシベンゾエート)等のアルキレン-ジ(ポリヒドロキシベンゾエート)類、

【0038】2, 3, 4-ビフェニルトリオール、3, 4, 5-ビフェニルトリオール、3, 5, 3', 5'-ビフェニルトリオール、2, 4, 2', 4'-ビフェニルトリオール、2, 4, 6, 3', 5'-ビフェニルトリオール、2, 4, 6, 2', 4', 6'-ビフェニルヘキサオール、2, 3, 4, 2', 3', 4'-ビフェニルヘキサオール等のポリヒドロキシビフェニル類、

【0039】4, 4'-チオビス(1, 3-ジヒドロキシ)ベンゼン等のビス(ポリヒドロキシ)スルフィド類、

【0040】2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシジフェニルエーテル等のビス(ポリヒドロキシフェニル)エーテル類、

【0041】2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシジフェニルスルフォキシド等のビス(ポリヒドロキシフェニル)スルフォキシド類、

【0042】2, 2', 4, 4'-ジフェニルスルフォン等のビス(ポリヒドロキシフェニル)スルフォン類、

【0043】トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、4, 4', 4''-トリヒドロキシ-3, 5, 3', 5'-テトラメチルトリフェニルメタン、4, 4', 3'', 4''-テトラヒドロキシ-3, 5, 3', 5'-テトラメチルトリフェニルメタン、4, 4', 2'', 3'', 4''-ペンタヒドロキシ-3, 5, 3', 5'-テトラメチルトリフェニルメタン、2, 3, 4, 2', 3', 4'-ヘキサヒドロキシ-5, 5'-ジアセチルトリフェニルメタン、2, 3, 4, 2', 3', 4', 3'', 4''-オクタヒドロキシ-5, 5'-ジアセチルトリフェニルメタン、2, 4, 6, 2', 4', 6'-ヘキサヒドロキシ-5, 5'-ジプロピオニルトリフェニルメタン等のポリヒドロキシトリフェニルメタン類、

【0044】3, 3, 3', 3'-テトラメチル-1, 1'-スピロビーインダン-5, 6, 5', 6'-テトロール、3, 3, 3', 3'-テトラメチル-1, 1'-スピロビーインダン-5, 6, 7, 5', 6', 7'-ヘキソール、3, 3, 3', 3'-テトラメチル-1, 1'-スピロビーインダン-4, 5, 6, 4', 5', 6'-ヘキソール、3, 3, 3', 3'-テトラメチル-1, 1'-スピロビーインダン-4, 5, 6, 5', 6', 7'-ヘキソール等のポリヒドロキスピロビーインダン類、

【0045】3, 3-ビス(3, 4-ジヒドロキシフェニル)フタリド、3, 3-ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)フタリド、3', 4', 5', 6'-テトラヒドロキスピロ[フタリド-3, 9'-キサンテン]等のポリヒドロキシフタリド類、

【0046】モリン、ケルセチン、ルチン等のフラボノ色素類、

【0047】 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、

10 α , α' , α'' -トリス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、 α , α' , α'' -トリス(3, 5-ジエチル-4-ヒドロキシフェニル)1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、 α , α' , α'' -トリス(3, 5-ジ n -プロピル-4-ヒドロキシフェニル)1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、 α , α' , α'' -トリス(3, 5-ジイソプロピル-4-ヒドロキシフェニル)1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、 α , α' , α'' -トリス(3, 5-ジ n -ブチル-4-ヒドロキシフェニル)

20 1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、 α , α' , α'' -トリス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、 α , α' , α'' -トリス(3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル)1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、 α , α' , α'' -トリス(2, 4-ジヒドロキシフェニル)1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、2, 4, 6-トリス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニルチオメチル)メシチレン、1-[α -メチル- α -(4'-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-[α , α' -ビス(4''-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、1-[α -メチル- α -(4'-ヒドロキシフェニル)エチル]-3-[α , α' -ビス(4''-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、1-[α -メチル- α -(3', 5'-ジメチル-4'-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-[α , α' -ビス(3'', 5''-ジメチル-4''-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、1-[α -メチル- α -(3'-メチル-4'-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-[α' , α' -ビス(3''-メチル-4''-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、1-[α -メチル- α -(3'-メトキシ-4'-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-[α' , α' -ビス(3''-メトキシ-4''-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、1-[α -メチル- α -(2', 4'-ジヒドロキシフェニル)エチル]-4-[α' , α' -ビス(4''-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、1-[α -メチル- α -(2', 4'-ジヒドロキシフェニル)エチル]-3-[α' , α' -ビス(4''-ヒドロキシフェニル)エチル]

15

ニル) エチル] ベンゼン等の特開平4-253058号公報に記載のポリヒドロキシ化合物、

【0048】p-ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾイル)ベンゼン、p-ビス(2, 4, 6-トリヒドロキシベンゾイル)ベンゼン、m-ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾイル)ベンゼン、m-ビス(2, 4, 6-トリヒドロキシベンゾイル)ベンゼン、p-ビス(2, 5-ジヒドロキシ-3-ブロムベンゾイル)ベンゼン、p-ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシ-5-メチルベンゾイル)ベンゼン、p-ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシ-5-メトキシベンゾイル)ベンゼン、p-ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシ-5-ニトロベンゾイル)ベンゼン、p-ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシ-5-シアノベンゾイル)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(2, 5-ジヒドロキシベンゾイル)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾイル)ベンゼン、1, 2, 3-トリス(2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾイル)ベンゼン、1, 2, 4-トリス(2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾイル)ベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラキス(2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾイル)ベンゼン、 α , α' -ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾイル)-p-キシレン、 α , α' , α' -トリス(2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾイル)メシチレン、

【0049】2, 6-ビス-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジメチルベンジル)-p-クレゾール、2, 6-ビス-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルベンジル)-p-クレゾール、2, 6-ビス-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*t*-ブチルベンジル)-

16

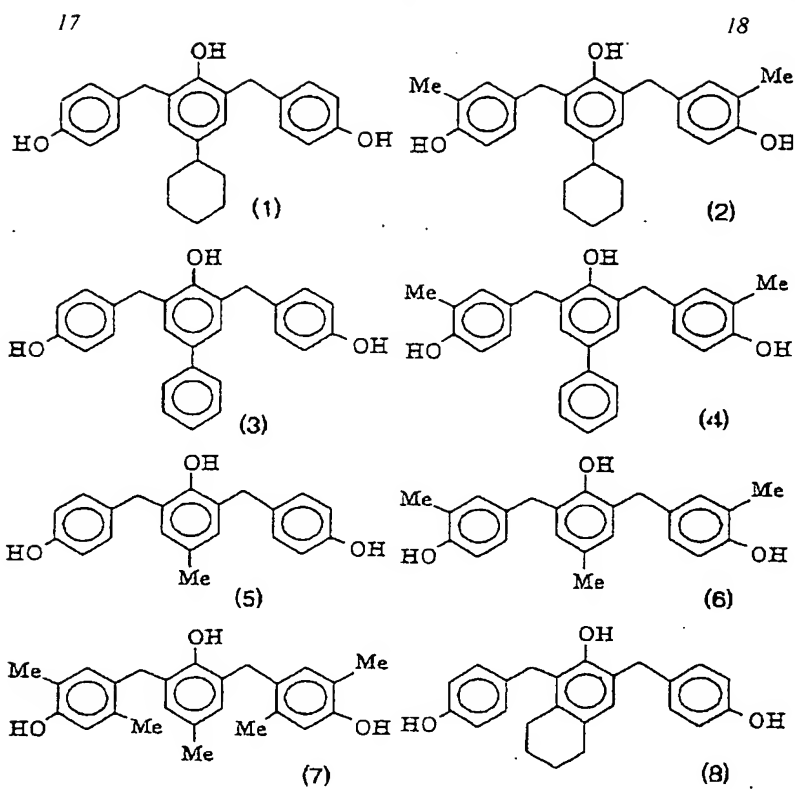
p-クレゾール、2, 6-ビス-(2'-ヒドロキシ-5'-エチルベンジル)-p-クレゾール、2, 6-ビス-(2', 4'-ジヒドロキシベンジル)-p-クレゾール、2, 6-ビス-(2'-ヒドロキシ-3'-*t*-ブチル-5'-メチルベンジル)-p-クレゾール、2, 6-ビス-(2', 3', 4'-トリヒドロキシ-5'-アセチルベンジル)-p-クレゾール、2, 6-ビス-(2', 4', 6'-トリヒドロキシベンジル)-p-クレゾール、2, 6-ビス-(2', 3', 4'-トリヒドロキシベンジル)-p-クレゾール、2, 6-ビス-(2', 3', 4'-トリヒドロキシベンジル)-3, 5-ジメチルフエノール、4, 6-ビス-(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジメチルベンジル)-ピロガロール、4, 6-ビス-(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジメトキシベンジル)-ピロガロール、2, 6-ビス-(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジメチルベンジル)-1, 3, 4-トリヒドロキシフェノール、4, 6-ビス-(2', 4', 6'-トリヒドロキシベンジル)-2, 4-ジメチルフエノール、4, 6-ビス-(2', 3', 4'-トリヒドロキシベンジル)-2, 5-ジメチルフエノール等を挙げることができる。

【0050】また、ノボラック樹脂等フェノール樹脂の低核体を用いる事もできる。

【0051】更に、以下に示すポリヒドロキシ化合物を用いることもできる。

【0052】

【化6】



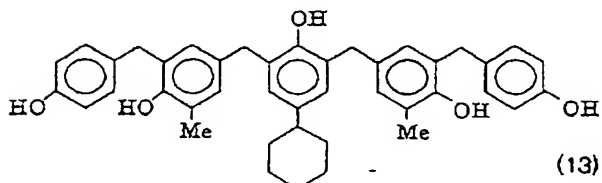
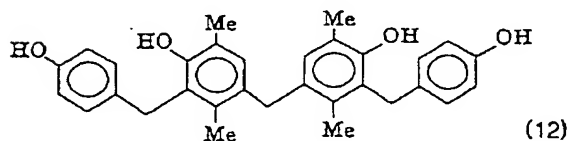
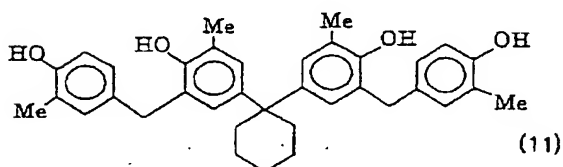
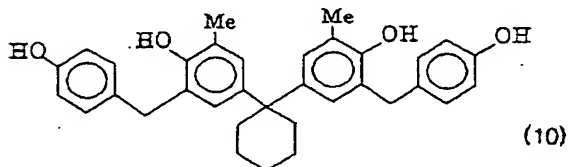
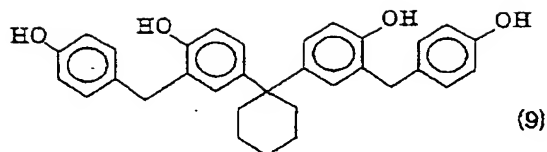
【0053】

【化7】

(11)

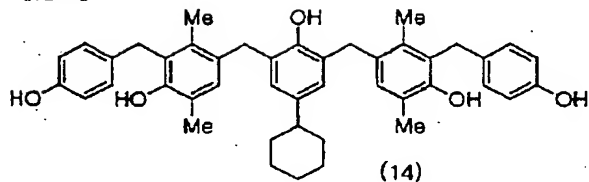
19

20



【0054】

【化8】



【0055】前記感光物のエステル化反応は、所定量のポリヒドロキシ化合物と、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-（及び／又は-4-）スルホニルクロリドとをジオキサン、アセトン、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、N-メチルピロリドン、クロロホルム、トリクロロエタン、トリクロロエチレンあるいはジクロロエタン等の溶媒に溶かし、塩基性触媒、例えば水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、トリエチルアミン、N-メチルモルホリン、N-メチルピペラジン、4-ジメチルアミノピリジン等を滴下して縮合させる。得られた生成物は、水洗後精製し乾燥する。

【0056】通常のエステル化反応においては、エステル化数及びエステル化位置が種々異なる混合物が得られ

30

るが、合成条件又はポリヒドロキシ化合物の構造を選択することにより、ある特定の異性体のみを選択的にエステル化させることもできる。本発明でいうエステル化率は、この混合物の平均値として定義される。

【0057】このように定義されたエステル化率は、原料であるポリヒドロキシ化合物と1, 2-ナフトキノンジアジド-5-（及び／又は-4-）スルホニルクロリドとの混合比により制御できる。即ち、添加された1, 2-ナフトキノンジアジド-5-（及び／又は-4-）スルホニルクロリドは、実質上総てエステル化反応を起こすので、所望のエステル化率の混合物を得るためには、原料のモル比を調整すれば良い。

【0058】必要に応じて、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリドと1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニルクロリドとを併用することもできる。また、前記方法における反応温度は、通常-20~60℃、好ましくは0~40℃である。

【0059】前記のような方法で合成される感光性化合物は、樹脂組成物として使用する際に、単独でもしくは2種以上混合してアルカリ可溶性樹脂に配合して使用されるが、その配合量は、ノボラック樹脂100重量部に

対し該化合物 5～150 重量部、好ましくは 20～100 重量部である。この使用比率が 5 重量部未満では残膜率が著しく低下し、また 150 重量部を越えると感度及び溶剤への溶解性が低下する。

【0060】本発明の組成物には、更に現像液への溶解促進のために、ポリヒドロキシ化合物を含有することができる。好ましいポリヒドロキシ化合物としては、フェノール類、レゾルシン、フロログルシン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 3', 4', 5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、アセトン-ピロガロール縮合樹脂、フロログルシド、2, 4, 2', 4'-ビフェニルテトラオール、4, 4'-チオビス(1, 3-ジヒドロキシ)ベンゼン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシジフェニルエーテル、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシジフェニルスルフォキシド、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシジフェニルスルフォン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、4, 4'-(α -メチルベンジリデン)ビスフェノール、 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1-エチル-4-イソプロピルベンゼン、1, 2, 2-トリス(ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1, 2-トリス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2, 5, 5-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 3-トリス(ヒドロキシフェニル)ブタン、パラ[α , α , α' , α' -テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)]-キシレン等を挙げることができる。

【0061】これらのポリヒドロキシ化合物は、キノンジアジド化合物 100 重量部に対して、通常 100 重量部以下、好ましくは 5～70 重量部以下の割合で配合することができる。

【0062】本発明の感光物及びアルカリ可溶性ノボラック樹脂を溶解させる溶剤としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸

エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート等を用いることができる。これらの有機溶剤は単独で、又は 2 種以上の組み合わせで使用される。

【0063】更に、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ベンジルエチルエーテル等の高沸点溶剤を混合して使用することができる。

【0064】本発明のポジ型フォトレジスト用組成物には、ストリエーション等の塗布性を更に向上させるために、界面活性剤を配合する事ができる。界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトップ EF 301, EF 303, EF 352 (新秋田化成(株)製)、メガファアツク F 171, F 173 (大日本インキ(株)製)、フロラード FC 430, FC 431 (住友スリーエム(株)製)、アサヒガード AG 710, サーフロン S-382, SC 101, SC 102, SC 103, SC 104, SC 105, SC 106 (旭硝子(株)製)等のフツ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマー KP 341 (信越化学工業(株)製)やアクリル酸系もしくはメタクリル酸系(共)重合ポリフーロ N o. 75, N o. 95 (共栄社 油脂化学工業(株)製)等を挙げることができる。これらの界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中のアルカリ可溶性樹脂及びキノンジアジド化合物 100 重量部当たり、通常、2 重量部以下、好ましくは 1 重量部以下である。

【0065】これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

【0066】本発明のポジ型フォトレジスト用組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、

炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、*n*-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類、等のアルカリ類の水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ類の水溶液にイソプロピルアルコール等のアルコール類、ノニオン系界面活性剤等の界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

【0067】本発明のポジ型フォトレジスト用組成物には、必要に応じ、吸光剤、架橋剤、接着助剤等を配合することができる。吸光剤は、基板からのハレーションを防止する目的や透明基板に塗布した際の視認性を高める目的で、必要に応じて添加される。例えば、「工業用色素の技術と市場」(CMC出版)や、染料便覧(有機合成化学協会編)に記載の市販の吸光剤、例えば、C.I. Disperse Yellow 1, 3, 4, 5, 7, 8, 13, 23, 31, 49, 50, 51, 54, 56, 60, 64, 66, 68, 79, 82, 88, 90, 93, 102, 114及び124、C.I. Disperse Orange 1, 5, 13, 25, 29, 30, 31, 44, 57, 72 及び73、C.I. Disperse Red 1, 5, 7, 13, 17, 19, 43, 50, 54, 58, 65, 72, 73, 88, 117, 137, 143, 199 及び210、C.I. Disperse Violet 43、C.I. Disperse Blue 96、C.I. Fluorescent Brightening Agent 112, 135及び163、C.I. Solvent Yellow 14, 16, 33 及び56、C.I. Solvent Orange 2 及び45、C.I. Solvent Red 1, 3, 8, 23, 24, 25, 27 及び49、C.I. Pigment Green 10、C.I. Pigment Brown 2 等を好適に用いることができる。吸光剤は通常、アルカリ可溶性樹脂100重量部に対し、100重量部以下、好ましくは50重量部以下、更に好ましくは30重量部以下の割合で配合される。

【0068】架橋剤は、ポジ画像を形成するのに影響の無い範囲で添加される。架橋剤の添加の目的は、主に、感度調整、耐熱性の向上、耐ドライエッチング性向上等である。架橋剤の例としては、メラミン、ベンゾグアナミン、グリコールウリル等にホルムアルデヒドを作用させた化合物、又はそのアルキル変性物や、エポキシ化合物、アルデヒド類、アジド化合物、有機過酸化物、ヘキサメチレンテトラミン等を挙げることができる。これらの架橋剤は、感光剤100重量部に対して、10重量部未満、好ましくは5重量部未満の割合で配合できる。架橋剤の配合量が10重量部を超えると感度が低下し、スカム(レジスト残渣)が生じるようになり好ましくない。

【0069】接着助剤は、主に、基板とレジストの密着性を向上させ、特にエッチング工程においてレジストが

剥離しないようにするための目的で添加される。具体例としては、トリメチルクロロシラン、ジメチルビニルクロロシラン、メチルジフェニルクロロシラン、クロロメチルジメチルクロロシラン等のクロロシラン類、トリメチルメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、ジメチルビニルエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン等のアルコキシシラン類、ヘキサメチルジシラザン、N, N'-ビス(トリメチルシリル)ウレア、ジメチルトリメチルシリルアミン、トリメチルシリルイミダゾール等のシラザン類、ビニルトリクロロシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のシラン類、ベンゾトリアゾール、ベンゾイミダゾール、インダゾール、イミダゾール、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンズチアゾール、2-メルカプトベンズオキサゾール、ウラゾール、チオウラシル、メルカプトイミダゾール、メルカプトピリミジン等の複素環状化合物や、1, 1-ジメチルウレア、1, 3-ジメチルウレア等の尿素、又はチオ尿素化合物を挙げることができる。

【0070】これらの接着助剤は、アルカリ可溶性樹脂100重量部に対し、通常10重量部未満、好ましくは5重量部未満の割合で配合される。

【0071】上記ポジ型フォトレジスト用組成物を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板(例：シリコン/二酸化シリコン被覆、ガラス基板、ITO基板等の透明基板等)上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布後プリベークして、所定のマスクを通して露光し、必要に応じて後加熱(PEB: Post Exposure Bake)を行い、現像、リンス、乾燥することにより良好なレジストを得ることができる。本発明はPS版にも用いられる。

【0072】以下、本発明の実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、%は、他に指定のない限り、重量%を示す。

【0073】

【実施例】

ノボラック樹脂の合成

(1) ノボラック樹脂(a-1)の合成

m-クレゾール 129.77g、
p-クレゾール 9.73g、
2, 3-キシレノール 172.26g、
m-アセトアミドフェノール 45.35g、
ホルマリン水溶液(37.10%) 218.55gおよび

3-エトキシプロピオン酸エチル 100g
を攪拌機、還流冷却管および温度計を取り付けた1Lの三口フラスコに仕込み90℃で攪拌下、シュウ酸2水和物11.35gを添加した。30分後、浴温を130℃

25

に上げ、更に 14.5 時間攪拌し内容物をリフラックスさせた。次いで、還流冷却管をリービッヒコンデンサーに取り替え、浴温を約 1 時間かけて 200℃まで上げ、未反応のホルマリン、水等を除去した。更に 1 時間常圧留去を行った後、徐々に 1 mmHg まで減圧して未反応のモノマー等を留去した。減圧留去には 2 時間を要した。溶融したアルカリ可溶性ノボラック樹脂を室温に戻して回収した。得られたノボラック樹脂の重量平均分子量は 5250 (ポリスチレン換算) であった。このノボラック樹脂 100 g を 1000 g のアセトンに溶解し、10 攪拌下 n-ヘキサン 1000 g を添加して更に室温下 30 分攪拌の後、1 時間静置した。上層をデカンテーション除去した後、残った下層をロータリーエバポレーターを用いて溶媒を留去し固形ノボラック (a-1) を得 *

(3) ノボラック樹脂 (a-9) の合成

2, 2'-ジヒドロキシ-5, 5'-ジメチルジフェニルメタン

オークレゾール	14.27 g、
2, 3-キシレノール	5.41 g、
2, 3, 5-トリメチルフェノール	167.98 g、
2, 6-キシレノール	68.10 g、
m-アセトアミドフェノール	24.43 g、
ホルマリン水溶液 (37.3%)	37.79 g、
3-エトキシプロピオン酸エチル	191.21 g および
	50 g

を攪拌機、還流冷却管及び温度計を取り付けた 1 L の三口フラスコに仕込んだ。混合物を 90℃で攪拌下、シュウ酸 2 水和物 9.46 g を添加した。30 分後、浴温を 130℃に上げ、更に 11.5 時間攪拌し内容物をリフラックスさせた。次いで 3-エトキシプロピオン酸エチル 25 g を再度添加した後、反応混合物を更に 6 時間リ 30 フラックスさせた。再度 3-エトキシプロピオン酸エチル 25 g を添加した後、還流冷却管をリービッヒコンデンサーに取り替え、浴温を約 1 時間かけて 200℃まで上げ、未反応のホルマリン、水等を除去した。留去には計 3 時間を要した。加熱を停止し、内温が 180℃まで低下したところで乳酸エチル 620 g を徐々に滴下しノボラックの乳酸エチル溶液を得た。得られたノボラック

26

*た。得られたノボラック樹脂 (a-1) の重量平均分子量は 7230 (ポリスチレン換算)、分散度は 2.5 であった。

【0074】(2) ノボラック樹脂 (a-2) ~ (a-8) の合成

下記表 1 記載のモノマーおよびホルマリンを所定の重量仕込み、他は合成例 (1) と同様に重合、分別を実施し、ノボラック樹脂 (a-2) ~ (a-8) までを得た。(表 1 中モノマー仕込みはモル比を表し、全モノマー仕込み量は計 3.0 モルとした。また、ホルマリン仕込みモル%は全モノマー仕込みに対する仕込みモル%である。)

【0075】

樹脂 (a-9) の重量平均分子量は 6600 (ポリスチレン換算)、分散度は 3.37 であった。

【0076】(4) ノボラック樹脂 (a-10) の合成
上記 (3) ノボラック樹脂 (a-9) の合成において、m-アセトアミドフェノール 37.79 g の代わりに p-ヒドロキシフェニルアセトアミドを出発原料の一つとし、ホルマリン水溶液を 215.87 g 用いること以外は合成例 (3) と同様の操作を行うことでノボラック樹脂 (a-10) を得た。得られたノボラック樹脂 (a-10) の重量平均分子量は 4410 (ポリスチレン換算)、分散度は 2.73 であった。

【0077】

【表 1】

表 1 ノボラック樹脂の合成

ノボラック樹脂	モノマー*	モノマー仕込み比	ホルマリン 添加モル%	分子量	分別後の分子量	分散度
a-1	m/p/2, 3Xy/m-AAP	40/3/47/10	90	5250	7230	2.5
a-2	m/p/2, 3Xy/m-AAP	40/3/37/20	90	6100	8610	2.8
a-3	m/2, 3Xy/m-AAP	50/40/10	90	5530	7820	2.7
a-4	m/p/3, 5Xy/m-AAP	50/3/37/10	80	3210	4410	2.2
a-5	m/p/2, 3, 5TMP/m-AAP	50/3/37/10	85	3310	4720	2.2
a-6	m/p/2, 3Xy/p-AAP	40/3/47/10	90	4630	6980	2.5
a-7	m/p/2, 3Xy/o-HBA	40/3/47/10	90	4660	6720	2.5
a-8	m/p/2, 3Xy/p-HBA	40/3/47/10	90	4250	6440	2.4
b-1	m/p/2, 3Xy	50/3/47	90	4870	7170	2.5

* m : m-クレゾール、 p : p-クレゾール、 2, 3Xy : 2, 3-キシレノール、
 3, 5Xy : 3, 5-キシレノール、 2, 3, 5TMP : 2, 3, 5-トリメチルフェノール、
 m-AAP : m-アセトアミドフェノール、 p-AAP : p-アセトアミドフェノール、
 o-HBA : o-ヒドロキシベンズアミド、 p-HBA : p-ヒドロキシベンズアミド。

【0078】(5) ノボラック樹脂 (b-1) の合成
 上記表 1 記載のモノマーおよびアルデヒドを所定量仕込み、他は合成例 (1) と同様に重合、分別を実施し、ノボラック樹脂 (b-1) を得た。(表 1 中モノマー仕込 *

*みはモル比を表し、全モノマー仕込み量は計 1.5 モルとした。また、ホルムアルデヒドの仕込み量はモノマー仕込み量 (1.5 モル) に対するモル%で示した。)

【0079】感光物の合成

(6) 感光物 (S-1) の合成

下記表 2 記載の化合物 (1)

1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリド 62.9 g、
 アセトン 53.7 g、
 800 mL

を三口フラスコに仕込み、均一に溶解した。次いで、

※に注ぎ、生じた沈澱を口別し、水洗、乾燥を行い感光物 (S-1) を得た。

3 時間反応させた。反応混合物を 1% 塩酸水溶液 3 L 中 ※

【0080】

(7) 感光物 (S-2) の合成

下記表 2 記載の化合物 (2)

1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリド 53.8 g、
 アセトン 53.7 g、
 800 mL

を三口フラスコに仕込み、均一に溶解した。次いで、

★に注ぎ、生じた沈澱を口別し、水洗、乾燥を行い感光物 (S-2) を得た。

3 時間反応させた。反応混合物を 1% 塩酸水溶液 3 L 中 ★

【0081】

(8) 感光物 (S-3) の合成

下記表 2 記載の化合物 (3)

1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリド 56.5 g、
 アセトン 53.7 g、
 800 mL

を三口フラスコに仕込み、均一に溶解した。次いで、

(S-3) を得た。

3 時間反応させた。反応混合物を 1% 塩酸水溶液 3 L 中

【0082】

に注ぎ、生じた沈澱を口別し、水洗、乾燥を行い感光物

【表 2】

表2 感光物母核化合物

	化合物
(1)	
(2)	
(3)	

【0083】(9) ポジ型フォトレジスト組成物の調製と評価

上記ノボラック樹脂(a-1)～(a-10)および(b-1)、上記感光物(S-1)～(S-3)、溶剤(Y-1)～(Y-4)および下記表3に示したポリヒドロキシ化合物(P-1)～(P-3)を下記表4に示す割合で混合し、均一溶液とした後、孔径0.10μm

のマイクロフィルターを用いてろ過し、フォトレジスト組成物を調製した。このフォトレジスト組成物を、スピナーを用いてシリコンウエハー上に塗布し、真空吸着式ホットプレートで90℃、60秒間乾燥して膜厚が1.02μmのレジスト膜を得た。

【0084】

【表3】

表3 ポリヒドロキシ化合物

	化合物
P-1	
P-2	
P-3	

【0085】

【表4】

表4 ポジ型フォトレジスト組成物

	ノボラック樹脂		感光物		ポリヒドロキシ化合物		溶 剤	
	種 類	添加量	種 類	添加量	種 類	添加量	種 類	添加量
実施例1	a-1	100	S-1	70	P-1	40	Y-2/Y-4	530/135
実施例2	a-2	100	S-3	95	P-2	50	Y-1	600
実施例3	a-3	100	S-2	60	P-3	30	Y-1	665
実施例4	a-4	100	S-3	70	P-3	40	Y-2/Y-4	530/135
実施例5	a-5	100	S-1	80	P-2	40	Y-2/Y-4	530/135
実施例6	a-6	100	S-2	60	P-1	35	Y-3	700
実施例7	a-7	100	S-1	70	P-1	45	Y-1	620
実施例8	a-8	100	S-3	80	P-2	35	Y-2/Y-4	545/135
実施例9	a-9	100	S-1	60	P-3	30	Y-3	680
実施例10	a-1	100	S-3	70	P-1	40	Y-3	775
実施例11	a-3	100	S-2	70	P-2	40	Y-1	190
実施例12	a-10	100	S-1	65	P-2	25	Y-2/Y-4	560/140
比較例1	b-1	100	S-1	70	P-1	40	Y-2/Y-4	530/135

Y-1: エチルセロソルブアセテート

Y-2: ヒドロキシプロピオン酸エチル

Y-3: メトキシプロピオン酸エチル

Y-4: エトキシプロピオン酸エチル

*: 添加量は重量部

【0086】この膜に縮小投影露光装置（ニコン社製縮小投影露光装置NSR-2005i9C）を用い露光した後、110℃で60秒間PEBを行い、2.38%の

テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で1分間現像し、30秒間水洗して乾燥した。このようにして得られたシリコンウエハーのレジストパターンを走査型電

子顕微鏡で観察し、レジストを評価した。結果を下記表5に示す。感度は0.4 μm のマスクパターンを再現する露光量の逆数をもって定義し、比較例1の感度との相対値で示した。解像力は0.40 μm のマスクパターンを再現する露光量における限界解像力を示す。デフォーカスラチチュードは実効感度において0.40 μm のレ*

表5 評価結果

	相対感度	解像力 μm	デフォーカス μm	耐熱性 $^{\circ}\text{C}$
実施例1	1.4	0.28	1.9	145
実施例2	1.3	0.29	1.8	145
実施例3	1.2	0.30	1.9	145
実施例4	1.3	0.28	1.7	140
実施例5	1.2	0.28	1.8	145
実施例6	1.2	0.29	1.7	145
実施例7	1.3	0.28	1.6	145
実施例8	1.4	0.30	1.8	140
実施例9	1.4	0.30	1.9	140
実施例10	1.4	0.28	1.7	140
実施例11	1.3	0.28	1.8	145
実施例12	1.3	0.30	1.8	140
比較例1	1.0	0.38	1	135

*ジストパターンが膜減りなく分離する焦点の幅を走査型電子顕微鏡で断面観察して評価した。耐熱性は0.50 μm のラインパターンのエッジ部が丸くなり始める温度で示した。

【0087】

【表5】

【0088】

【発明の効果】以上説明したように、本発明に係るポジ型フォトリソ用組成物は、高い解像力、広いデフォ

ーカスラチチュードを有するとともに、得られるレジスト像が耐熱性に特に優れるために、半導体デバイス製造工程等における微細加工に好適に使用できる。

フロントページの続き

(72)発明者 河辺 保雅

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真
フィルム株式会社内

(72)発明者 西山 文之

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真
フィルム株式会社内